

DOCKET NO.: 255665US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Reinhold J. LEYRER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/00944

INTERNATIONAL FILING DATE: January 30, 2003

FOR: AQUEOUS MINI-EMULSIONS WHICH ARE STABLE IN STORAGE AND BASED ON
CHOLESTERIC MIXTURES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 03 938.0	01 February 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/00944. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/50/915

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP

03/00944

#2

Rec'd PCT/PTO 27 JUL 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 APR 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 03 938.0

Anmeldetag:

01. Februar 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Lagerstabile wässrige Miniemulsionen
von cholesterischen Gemischen

IPC:

D 06 P 1/52

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

W. Lang

Lagerstabile wässrige Miniemulsionen von cholesterischen Gemischen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile wässrige Miniemulsionen, deren disperse Phase ein cholesterisches Gemisch umfasst, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

10

Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich

15 sichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1974).

Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, dass die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chirale nematische (cholesterische) Phase, bei der die Längsachse der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chirale nematische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)).

Die chirale nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiralen nematischen Schicht entsteht. Entspricht die Ganghöhe der helixartigen Überstruktur der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Grandjean-Textur. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten

45

2

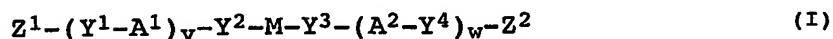
Lichts einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.

- 5 Cholesterische Effektpigmente sind bekannt. So beschreibt z.B. die DE-A-197 38 369 Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen. Zur Herstellung dieser Pigmente wird flüssigkristallines Material auf einen Träger aufgebracht, orientiert und gegebenenfalls vernetzt. Die cholesterische
- 10 Schicht wird dann vom Träger abgelöst und zerkleinert. Die so erhaltenen Pigmente werden in der Regel in Form von Lacken oder Druckfarben zum Beschichten oder Bedrucken eingesetzt. Von Nachteil ist dabei zum einen die Notwendigkeit der Verwendung von organischen Lösungsmitteln zum Verdünnen des flüssigkristallinen
- 15 Materials vor dem Aufbringen auf den Träger und der Pigmente, wenn sie in Lacken oder Druckfarben verwendet werden, und zum anderen die vielstufige Verfahrensweise zum Herstellen der Pigmente.
- 20 Die EP-A-0 793 693 beschreibt wässrige Dispersionen cholesterischer Gemische, die zwingend die Anwesenheit von Dispergierhilfsmitteln erfordern. Versuche der Anmelderin haben jedoch gezeigt, dass die Anwesenheit von Dispergierhilfsmitteln die Farbeffekte der Beschichtungen negativ beeinflussen. Weiterhin erwähnt die
- 25 EP-A-0 796 693 wässrige Miniemulsionen cholesterischer Gemische mit einer Lagerstabilität von mehreren Wochen, ohne aber ein Herstellungsbeispiel dafür anzugeben. Heutige Anforderungen an Emulsionen verlangen jedoch eine Lagerstabilität von mehreren Monaten.
- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Überwindung der dargestellten Nachteile des Standes der Technik.
- Die Aufgabe konnte durch eine lagerstabile wässrige Miniemulsion
- 35 gelöst werden, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:
- a) wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer, ausgewählt unter polyfunktionell polymerisierbaren Monomeren, monofunktionell polymerisierbaren Monomeren oder Gemische davon;
- 40 b) wenigstens eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- 45 c) wenigstens ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer.

3

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Miniemulsion" eine Emulsion, deren disperse Phase eine volumenmittlere Tröpfchengröße im Bereich von 100 nm bis 1 µm aufweist (vgl. Römpp, Lexikon der Chemie, 10. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Bd. 4, S. 2502). Vorzugsweise weist die disperse Phase eine volumenmittlere Tröpfchengröße im Bereich von 100 bis 600 nm, besonders bevorzugt von 200 bis 500 nm und insbesondere von 300 bis 400 nm auf.

- 10 Das achirale nematische polyfunktionell polymerisierbare Monomer ist vorzugsweise difunktionell polymerisierbar und entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel I



15

worin

- 15 Z^1, Z^2 für gleiche oder verschiedene reaktive Gruppen stehen, über die eine Polymerisation erfolgen kann, bzw. Reste, die solche reaktiven Gruppen enthalten, wobei es sich bei den reaktiven Gruppen um C=C-Doppelbindungen, C≡C-Dreifachbindungen, Oxiran-, Thiiran-, Aziran-, Cyanat-, Thio-
- 20 cyanat-, Isocyanat-, Carbonsäure-, Hydroxy- oder Aminogruppen handelt, wobei C=C-Doppelbindungen besonders bevorzugt sind;
- 25

- Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 unabhängig voneinander für eine chemische Bindung, O, S, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CO-N(R)-, -N(R)-CO-, -N(R)-CO-O-, -O-CO-N(R)-, -N(R)-CO-N(R)-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, vorzugsweise -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- stehen,
- 30

wobei R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

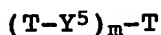
- 35 A^1, A^2 für gleiche oder verschiedene Spacer stehen, beispielsweise lineare C₂-C₃₀-Alkylengruppen, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkylengruppen, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein können, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten C₁-C₄-Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylketten durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können; und wobei besonders bevorzugt A^1 und A^2 für -(CH₂)_n mit n = 2 bis 6 stehen;
- 40

45

v, w für 0 oder 1 steht;

4

M eine mesogene Gruppe bedeutet, die vorzugsweise die allgemeine Formel II besitzt:



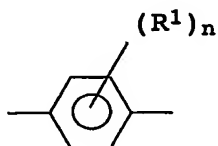
(II)

5

worin

T für gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste, vorzugsweise 1,4-gebundene unsubstituierte oder 1- bis mehrfach, z.B. 1- bis 4-fach, substituierte Benzolringe steht,

15



20

worin

R¹ für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN, vorzugsweise für Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl steht; und

25

n für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 und insbesondere für 0 oder 1 steht;

30

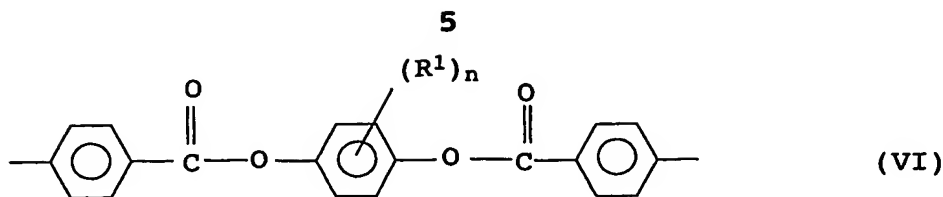
Y⁵ für gleiche oder verschiedene Brückenglieder -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CO-S-, -S-CO-, -CH₂-S-, -S-CH₂-, -CH=N- oder -N=CH- oder eine direkte Bindung, vorzugsweise -CO-O- oder -O-CO- steht, und

35

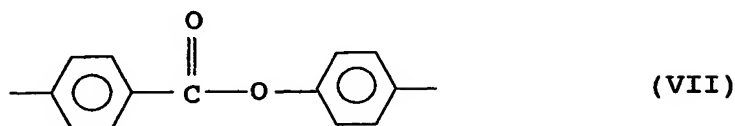
m eine ganze Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2, bedeutet.

Vorzugsweise enthält die mesogene Gruppe einen substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein, insbesondere einen Methyl-substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein, oder einen unsubstituierten Benzol-Baustein.

Besonders bevorzugte mesogene Gruppen weisen die folgenden Strukturen VI oder VII auf:



5



10

worin

15 R^1 für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyloxy, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN steht und

n für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht.

20 Besonders bevorzugt steht in der mesogenen Gruppe VI R^1 für Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkyl, und insbesondere für Methyl und n für 0 bis 2, insbesondere für 0 oder 1.

Das achiral nematische monofunktionell polymerisierbare Monomer
25 entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb



oder

30



wobei Z^1 , A^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , M , v und w die oben genannten Bedeutungen besitzen und A^3 für eine lineare C_2 - C_{30} -Alkylgruppe, vorzugsweise C_2 - C_{12} -Alkylgruppe, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein kann, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten C_1 - C_4 -Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylgruppen durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können und wobei A^3 besonders bevorzugt für $CH_3(CH_2)_1$ -Gruppen mit $l = 1$ bis 7 steht.

Die achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel IV

6



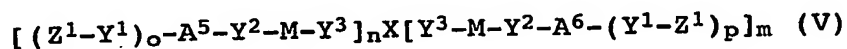
(IV)

wobei

- 5 A^3 , Y^1 , Y^2 , und M die oben genannten Bedeutungen besitzen und A^4 wie A^3 definiert ist.

Das chirale di- oder monofunktionell polymerisierbare Monomer entspricht vorzugsweise der Formel V

10



wobei

- 15 Z^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 und M wie oben definiert sind,
 o , p für 0 oder 1 stehen, wobei o und p nicht gleichzeitig für 0 stehen dürfen,

- 20 A^5 und A^6 gleich oder verschieden sind und

A^5 wie A^1 definiert ist, wenn $o=1$ ist bzw.
wie A^3 definiert ist, wenn $o=0$ ist;

- 25 A^6 wie A^1 definiert ist, wenn $p=1$ ist bzw.
wie A^3 definiert ist, wenn $p=0$ ist;

n , m für 0, 1 oder 2 stehen, wobei die Summe $n+m$ gleich 1 oder 2 ist; und

30

X für einen chiralen Rest steht.

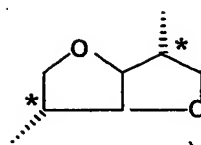
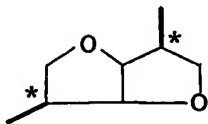
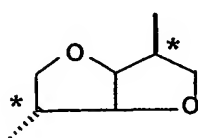
- Von den chiralen Resten X der Verbindungen der allgemeinen Formel V sind unter anderem aufgrund der leichteren Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Dinaphthyl- oder Diphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Alkoholen oder Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

- 40 Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

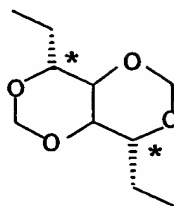
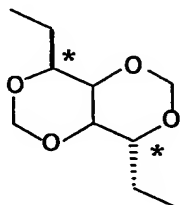
45

7

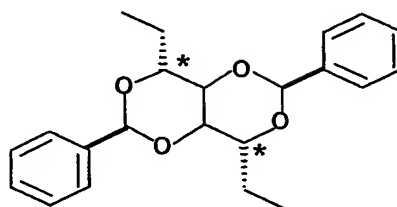
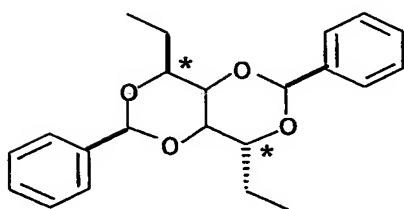
5



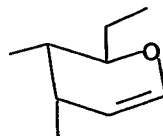
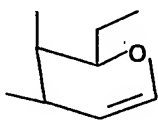
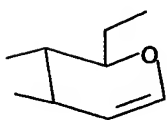
10



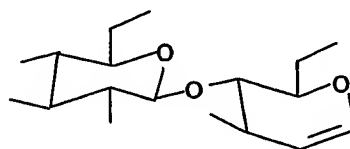
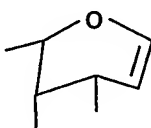
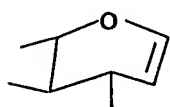
15



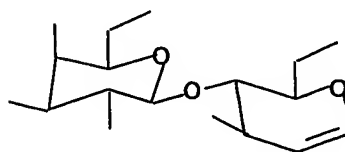
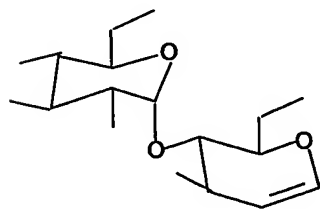
20



25

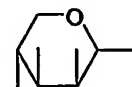
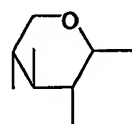
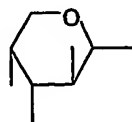
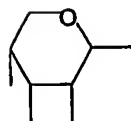


30



35

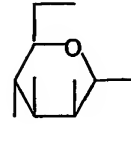
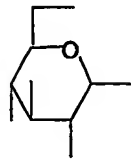
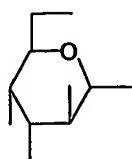
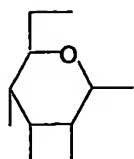
40



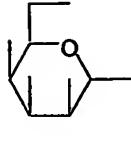
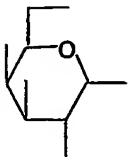
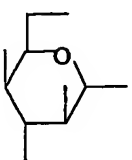
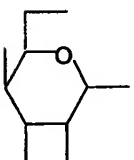
45

8

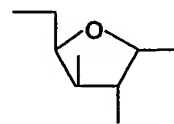
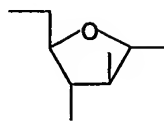
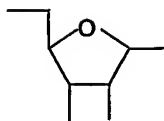
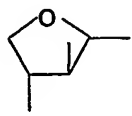
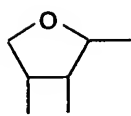
5



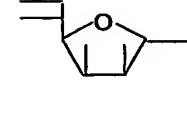
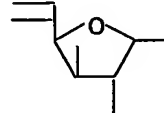
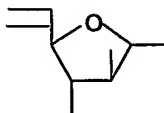
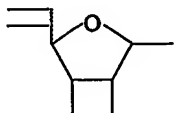
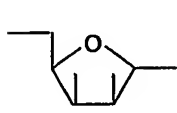
10



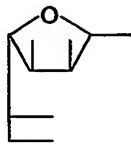
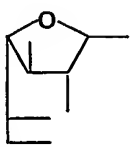
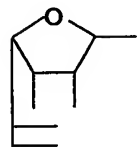
15



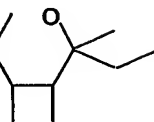
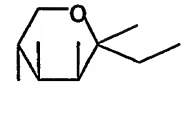
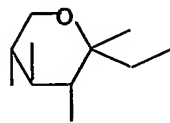
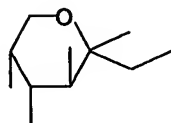
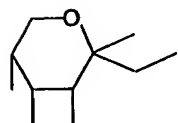
20



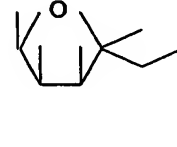
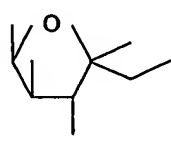
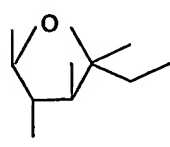
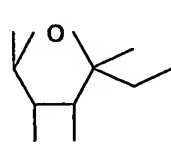
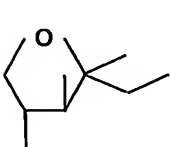
25



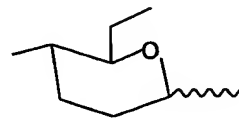
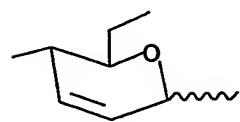
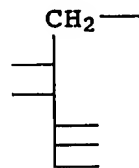
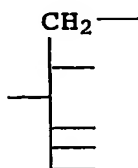
30



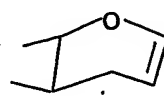
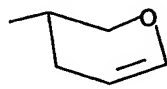
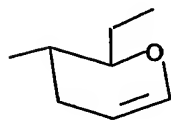
35



40

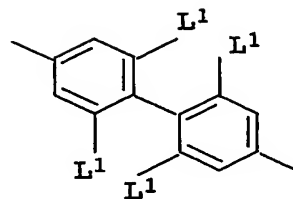
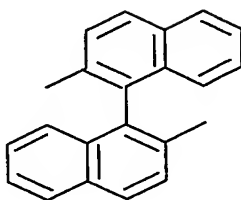
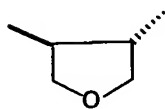


45



9

5

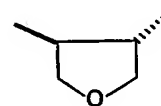
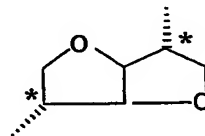
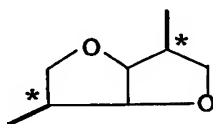
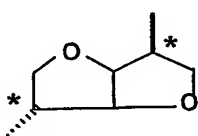


wobei

10 L^1 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, $COOR^2$, $OCOR^2$, $NHCOR^2$ ist und R^2 für C_1 - C_4 -Alkyl oder Wasserstoff steht.

Besonders bevorzugt sind

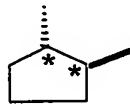
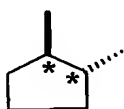
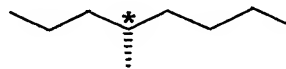
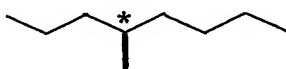
15



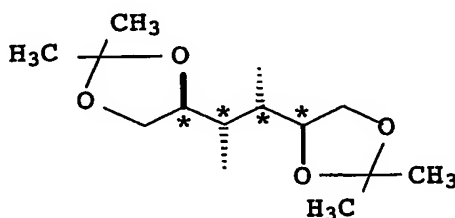
20

Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende Strukturen aufweisen:

25



30



35

40 In obiger Definition für die Gruppen A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , A^6 , R^1 , R^2 und L^1 stehen C_1 - C_{20} -Alkyl insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl;

45

10

C₁-C₄-Alkyl steht insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl;

C₁-C₂₀-Alkoxy steht insbesondere für Alkoxygruppen, deren Alkyl-
5 rest den oben genannten C₁-C₂₀-Alkylgruppen entspricht; und

C₂-C₃₀-Alkylen steht insbesondere für Alkylengruppen, die sich von den oben genannten C₂-C₂₀-Alkylgruppen ableiten, sowie für die linearen C₂₁-C₃₀-Analoga.

10

Ist in Formel I des achiralen nematischen difunktionell polymerisierbaren Monomers n gleich 0, so enthält die Miniemulsion vorzugsweise wenigstens noch ein achirales, nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer, in dem n ungleich 0 ist.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die disperse Phase der Miniemulsion folgende Komponenten:

20

a1) wenigstens ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;

a2) wenigstens zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere;

25

b) wenigstens eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und

c) wenigstens ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer,

30

wobei die nematischen und chiralen Verbindungen wie oben beschrieben definiert sind. Vorzugsweise weisen die nematischen Komponenten die gleiche mesogene Gruppe auf.

35 Besonders bevorzugt umfasst die disperse Phase folgende Komponenten:

a1) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;

40

a2) zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere;

b) eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und

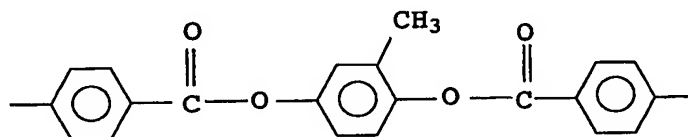
45

11

- c) ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer,

wobei die nematischen Komponenten die gleiche mesogene Gruppe 5 aufweisen.

Die nematischen und chiralen Verbindungen sind wie oben beschrieben definiert. Vorzugsweise enthält die mesogene Phase der nematischen Komponenten a1), a2) und b) einen 1- bis 4-fach substituierten Benzolbaustein, besonders bevorzugt einen 1- bis 4-fach substituierten 1,4-Dioxybenzolbaustein, wobei die Substituenten ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy, CHO oder CN, vorzugsweise unter C₁-C₄-Alkyl, Chlor und Brom, besonders bevorzugt unter Chlor und Methyl und insbesondere unter Methyl. Besonders bevorzugt ist der Benzolbaustein einfach substituiert. Insbesondere handelt es sich um einen methylsubstituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein. Eine besonders bevorzugte mesogene Gruppe weist folgende Struktur auf:



Besonders bevorzugt umfasst die disperse Phase folgende Komponenten:

- a1) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;
- a2) zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere;
- a3) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;
- b) eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- c) ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer,

12

wobei die nematischen Komponenten a1), a2) und b) die gleiche mesogene Gruppe aufweisen und a3) eine von dieser verschiedene mesogene Gruppe aufweist.

5 Die nematischen und chiralen Verbindungen sind wie oben beschrieben definiert. Für die mesogene Phase der nematischen Komponenten a1) a2) und b) gelten die obigen Ausführungen. Die mesogene Phase der nematischen Komponente a3) enthält vorzugsweise unsubstituierte Benzolbausteine.

10

Die disperse Phase der Miniemulsion enthält vorzugsweise 60 bis 99 Mol%, besonders bevorzugt 65 bis 99,7 Mol%, der Komponenten a1), a2) und b), 0 bis 39 Mol%, besonders bevorzugt 0 bis 34 Mol%, Komponente a3) und 0,3 bis 10 Mol%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Mol%, insbesondere 0,5 bis 3 Mol%, der Komponente c).

Das Molverhältnis der Komponenten a1) : a2) : b) beträgt vorzugsweise 1 : 1,5-3,0 : 0,5-1,5, besonders bevorzugt 1 : 1,8-2,3 : 0,8-1,4.

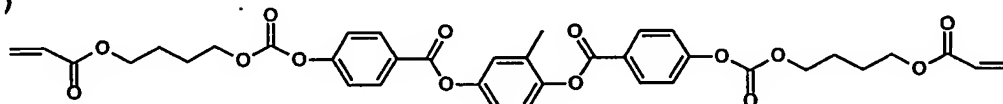
20

Das Molverhältnis der Komponenten a1) : a2) : b) : a3) beträgt vorzugsweise 1 : 1,5-3,0 : 0,5-1,5 : 1,5-3,5; besonders bevorzugt 1 : 1,8-2,3 : 0,8-1,4 : 1,8-3,0.

25 In einer besonderen Ausführungsform enthält die disperse Phase folgende Komponenten:

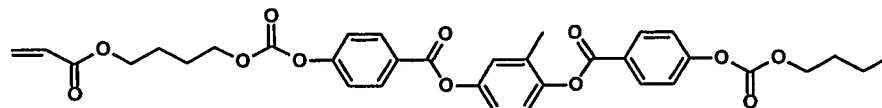
a1)

30



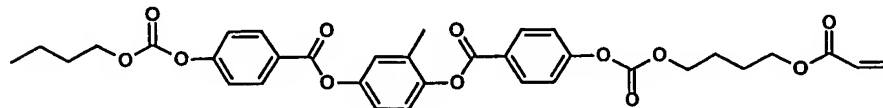
a2)

35



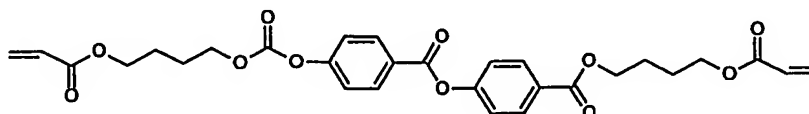
und

40



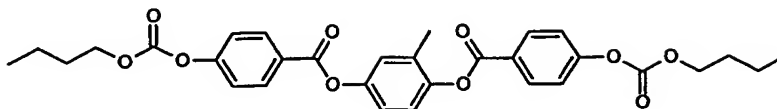
a3)

45



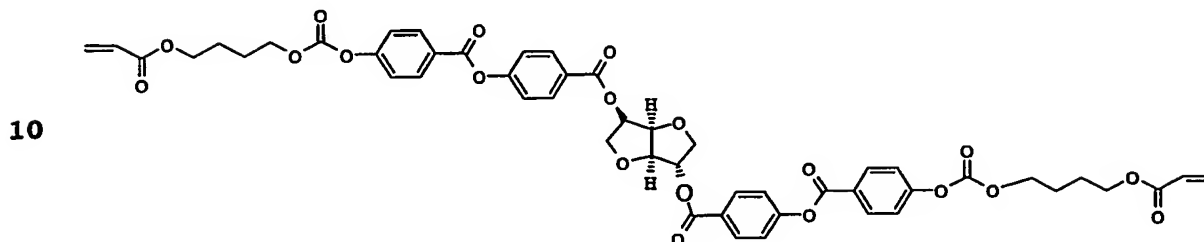
13

b)



5

c)



10

15

Zuätzlich kann die disperse Phase der Miniemulsion bis zu 5 Gew.-% Hilfsstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase, enthalten. Zu den Hilfsstoffen zählen unter anderem UV-Stabilisatoren, Emulgatoren, Rheologiemodifizierungsmittel und Substratbenetzungsadditive.

Als Emulgatoren können sowohl nichtionische als auch vorzugsweise ionische verwendet werden. Zu den bevorzugten ionischen Emulgatoren zählen Salze der C₁₀-C₂₂-Alkylsulfonsäuren oder -carbonsäuren, besonders bevorzugt die Alkalisalze und insbesondere die Natriumsalze, sowie die Sulfosuccinate, z.B. Di(2-ethylhexyl)sulfosuccinat.

Gegebenenfalls enthält das polymerisierbare oder vernetzbare Gemisch auch Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse. Hierfür eignen sich z.B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydrobenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenzotriazols, Silylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Rheologiemodifizierungsmittel erhöhen die Viskosität und verbessern die Verlaufs- und Auftragungseigenschaften. Besonders geeignete Rheologiemodifizierungsmittel sind die sogenannten assoziativen Polyurethanverdicker. Dies sind hydrophobe modifizierte Polyalkylenoxid-Urethane, insbesondere Polyethylenoxid- oder Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Urethane, und deren Blockpolymere. Zu den bevorzugten, kommerziell erhältlichen Urethan-Verdickern zählen Rheolate® von der Fa. Kronos Titan GmbH, Rheox, Inc., Bermodol® von der Fa. Langen & Co., Collacral® LR 8990, Collacral®

14

PU 75 und Collacral® PU 85 von der BASF AG sowie die Acrysole® von der Fa. Rhom & Haas. Besonders bevorzugt wird Acrysol RM-8 verwendet. Soll vor allem die Viskosität erhöht werden, so sind auch die Quellverdicker Alcoprint® der Fa. Allied Colloids/Ciba 5 und Lutexal HEF bzw. HIT von der BASF AG geeignet.

Substratbenetzungsadditive verbessern das Benetzungs- und Spreitungsverhalten der Emulsion auf dem Substrat. Zu den geeigneten Substratbenetzungsadditiven zählen nichtionische Tenside, Poly-
10 ether-modifizierte Polysiloxane sowie Gemische davon. Zu den besonders geeigneten, kommerziell erhältlichen Substratbenetzungsadditiven gehören Tego® Wet 260 der Fa. Tego Chemie sowie die Byk® Silikonadditive der Reihe Byk 3xx der Fa. Byk Chemie und Gemische verschiedener Byk 3xx-Additive.

15

Die Emulgatoren werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase eingesetzt. Die Rheologiemodifizierungsmittel werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 1,5

20 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase eingesetzt. Die Substratbenetzungsadditive werden in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase eingesetzt.

25

Um den Farbeindruck zusätzlich zu modifizieren, können der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegebenenfalls in geringer Menge, wie z.B. bis zu 20 Gew.-% Pigmente oder Farbstoffe zugesetzt werden. Als nichtlimitierende Beispiele können genannt werden: anor-

30 ganische Verbindungen wie beispielsweise feinstteilige transparente plättchenförmige Pigmente, wie diejenigen unter dem Namen Mica von der Fa. Merck vertriebenen, Eisenoxide, Titanoxid und Ruß, oder organische Verbindungen, wie z.B. solche aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metall-
35 salze, Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren
40 Salze.

Die Miniemulsion kann außerdem, wenn sie photochemisch gehärtet werden soll, Photoinitiatoren in einer Menge von 2 bis 5 Gew.-%, im Falle der Härtung unter Inertgas von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen
45 auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase, enthalten. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid,

15

- 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon,
2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on,
Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon,
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon,
5 perfluorierte Diphenyltitanocene,
2-Methyl-1-(4-[methylthio]-phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon,
2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on,
4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon,
2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid,
10 Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von
2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon,
2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon,
Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und
4-Methylbenzophenon, Benzophenon,
15 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, (η^5 -Cyclopentadienyl)
(η^6 -isopropylphenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat,
Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder Mischungen von
Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandioldiacrylat,
Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat,
20 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat,
Trimethylolpropantriacyrat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Vorzugsweise werden Photoinitiatoren verwendet, die nicht zu einer Vergilbung führen, beispielsweise Benzophenon- oder Morpholinverbindungen.

Die erfindungsgemäße Miniemulsion enthält 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-%, disperse Phase, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

30

- Durch die erfindungsgemäße Ausgestaltung der Zusammensetzung der dispersen Phase wird deren Tropfenbildung und damit die Überführung in eine wässrige Miniemulsion besonders erleichtert. Aufgrund des geringen Anteils an Bindemitteln, Dispergiermitteln und
35 Verdickungsmitteln sowie Emulgatoren kann im Vergleich zu wässrigen Dispersionen des Standes der Technik eine Beschichtung mit überraschend vorteilhaftem Farbflopp, Glanz und Farbstärke erzeugt werden. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Miniemulsion liegt darin, dass keine organischen Lösungs- oder Verdün-
40 nungsmittel verwendet werden und sie dadurch umweltschonender ist. Zudem ist sie mit einer Lagerstabilität von wenigstens 6 Monaten wesentlich lagerstabiler als alle bisher bekannten wässrigen Emulsionen cholesterischer Gemische.

45

16

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Miniemulsion, die wie oben beschrieben gekennzeichnet ist.

- 5 Hierzu werden alle Bestandteile der dispersen Phase in konventioneller Weise in Wasser emulgiert und die dabei erhältliche konventionelle Emulsion anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator behandelt. Die Komponenten der Emulsion können entweder alle vorgelegt werden oder das leicht erwärmte cholesterische Gemisch
10 zu der wässrigen Phase, die gegebenenfalls Hilfsstoffe enthält, gegeben werden.

- Die konventionelle Herstellung einer Emulsion erfolgt durch Einbringen von Energie in die Mischung, unter anderem durch Schüt-
15 teln, Schlagen, Rühren, turbulentes Mischen, Einspritzen einer Flüssigkeit in die andere, Schwingungen und Kavitation in der Mischung, z.B. Ultraschall. Hierzu verwendet man dynamische oder statische Systeme, z.B. Rührkessel, Rührwerksmühlen, Walzenstühle, Rotor-Stator-Systeme, Emulgierzentrifugen, Kolloidmühlen,
20 Zahnkranzdispergiermaschinen, Ultraschallhomogenisatoren, Strahldispergatoren, Scherspaltmixer und andere Systeme, die dem Fachmann hinreichend bekannt sind. Besonders bevorzugt wird ein Ultra-Turrax verwendet.

- 25 Bei der hierbei erhältlichen Emulsion handelt es sich um eine Makroemulsion, d.h. um eine Emulsion, deren disperse Phase einen volumenmittleren Teilchendurchmesser im μm -Bereich aufweist.

- Diese Makroemulsion wird anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator behandelt. Geeignete Hochdruckhomogenisatoren enthalten
30 abrasionsresistente Scheraggregate. Hierzu gehören beispielsweise die Hochdruckhomogenisatoren der Firmen APV invensys, Bran & Lübbe (Typ Meganizer) und Niro Soavi. Das Prinzip beruht darauf, dass man die Voremulsion mit einer Hochdruckpumpe auf etwa 400
35 bis 1000 bar bringt, durch einen Ringspalt beschleunigt und entspannt. Besonders bevorzugt wird jedoch der Mikrofluidizer der Fa. Mikrofluidics mit abrasionsfesten Y- und Z-Kammern eingesetzt. Das Gemisch wird dabei bei einem Druck von 50 bis 2000 bar, vorzugsweise von 500 bis 1500 bar und insbesondere bei etwa
40 1000 bar homogenisiert.

- Bei der hierbei erhältlichen Emulsion handelt es sich um eine Miniemulsion, d.h. um eine Emulsion, deren disperse Phase einen volumenmittleren Teilchendurchmesser von etwa 100 nm bis 1 μm auf-
45 weist. Bevorzugt weist die disperse Phase einen volumenmittleren

Teilchendurchmesser von 100 bis 600 nm, besonders bevorzugt von 200 bis 500 und insbesondere von 300 bis 400 nm auf.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der oben beschriebenen Miniemulsion zum Beschichten und Bedrucken von flexiblen und starren Substraten sowie ein Verfahren zum Beschichten und Bedrucken von flexiblen und starren Substraten mit der erfindungsgemäßen Miniemulsion. Insbesondere die Eignung zur Beschichtung starrer und flexibler Substrate stellt einen weiteren signifikanten Vorteil der erfindungsgemäßen Formulierungen dar, die im Gegensatz zu bekannten Mischungen nicht oder nur gering verspröden.

Zu den geeigneten Substraten zählen Papier, Karton, Leder, Folien, Zellglas, Textilien, Kunststoff, Glas, Keramik und Metall. Vorzugsweise weist das Substrat eine gedeckte Farbe auf.

Die Miniemulsion kann zum Beschichten oder Bedrucken sowohl unverdünnt als auch mit Wasser verdünnt verwendet werden. Bevorzugt wird sie in einer Konzentration von 30 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 45 Gew.-%, beispielsweise etwa 40 Gew.-%, eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch höhere oder niedrigere Konzentrationen der dispersen Phase.

Zum Beschichten oder Bedrucken der Substrate wird die erfindungsgemäße Miniemulsion auf das Substrat aufgebracht, gegebenenfalls orientiert, gegebenenfalls getrocknet und polymerisiert.

Das Aufbringen der cholesterischen Schicht auf das Substrat kann mittels üblicher Verfahren erfolgen, beispielsweise mittels Verfahren, die ausgewählt sind unter Luft-Rakel-Beschichtung, Rakelbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprägnierbeschichtung, Umkehrwalzenbeschichtung, Transferwalzenbeschichtung, Gravurbeschichtung, "Kiss-Coating", Gießbeschichtung, Spraybeschichtung, Spinbeschichtung oder Druckverfahren, wie Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset-, Inkjet-, Buch-, Tampon-, Heißsiegel- oder Sieb-Druckverfahren. Druckverfahren im Sinne der Erfindung sind aber auch solche, in denen das Beschichtungsmittel beispielsweise durch Anwendung eines Kugelschreibers oder eines Füllfederhalters auf ein Substrat aufgetragen wird. Die erfindungsgemäße Miniemulsion wird besonders bevorzugt im Inkjet-Druckverfahren eingesetzt. Die Trockenschichtdicke der aufgetragenen Cholesterschicht liegt bei etwa 0,5 bis 15 µm, insbesondere bei etwa 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 µm.

18

Die Orientierung der cholesterischen Schicht erfolgt in der Regel spontan während des Auftragungsvorgangs, sie kann aber auch in einem nachgeschalteten Schritt erfolgen. In diesem Fall erfolgt die Orientierung mittels der bekannten Methoden, z.B. der Wechselwirkung der Flüssigkristallphase mit Orientierungsschichten, dem Anlegen elektrischer oder magnetischer Felder oder dem mechanischen Rakeln der Flüssigkristallschichten. Vorzugsweise erfolgt die Orientierung jedoch spontan unter Einwirkung der beim Auftragen wirkenden Scherkräfte.

10

Anschließend kann die aufgebrachte cholesterische Schicht mittels üblicher Verfahren, beispielsweise mit Heißluft, getrocknet werden. Zur Erzielung eines besonders ausgeprägten Farbfloppts wird die cholesterische Schicht kurz vor dem vollständigen Trocknen vorzugsweise nochmals mechanisch, beispielsweise mittels einer glatten Walze oder einer Reliefwalze, einer Rolle, durch Druckluft oder durch Plüsch, orientiert.

Die Polymerisation der cholesterischen Schicht kann thermisch, durch Elektronenstrahl oder vorzugsweise photochemisch erfolgen.

Nach der Polymerisation kann die cholesterische Schicht mit einer transparenten Schutzschicht, einem sogenannten Topcoat, versehen werden. Geeignete Topcoats umfassen alle dem Fachmann für das entsprechende Substrat bekannten Topcoats, auf die im einzelnen nachfolgend näher eingegangen wird. Bevorzugt ist das Topcoat unter solchen auf Polyurethan-, Polyesterurethan-, Polyesteracrylat- oder Nitrocelluloselack-Basis ausgewählt. Vorzugsweise ist die Schutzschicht photochemisch vernetzbar, wenn die Polymerisation der cholesterischen Schicht photochemisch erfolgt. In diesem Fall wird besonders bevorzugt die cholesterische Schicht nicht vollständig polymerisiert, so dass bei der anschließenden Vernetzung der Schutzschicht ein Teil der cholesterischen Schicht mit der Schutzschicht vernetzt wird. Vorzugsweise weist das Topcoat eine Schichtdicke von wenigstens 5 μm , besonders bevorzugt von wenigstens 10 μm , auf. Vorzugsweise enthält das Topcoat einen Lichtschutzwirkstoff. Günstigerweise beruht das Topcoat auf einem wässrigen System.

Die Beschichtung kann bei bestimmten Substraten, insbesondere bei Leder und Kunststoff, aber auch bei allen anderen der zuvor genannten Substrate, auch im Transferverfahren erfolgen. Hierzu wird eine mit einer cholesterischen Schicht beschichtete Folie (Transferfolie) auf das Substrat aufgebracht und die cholesterische Schicht unter Druck und/oder bei erhöhter Temperatur auf das Substrat transferiert. Gegebenenfalls kann das beschichtete Substrat mittels üblicher Verfahren nachgeprägt werden. Die Folie

19

verbleibt entweder als Schutzschicht auf dem beschichteten Substrat oder wird von diesem abgezogen. Im letzten Fall wird auf die cholesterische Schicht vorzugsweise noch ein Topcoat aufgetragen.

5

Die Transferfolie, vorzugsweise eine Polyethylen-, Polyethylenterephthalat-, Polypropylen- oder Polyacetat-Folie, wird vorzugsweise vor dem Aufbringen der cholesterischen Schicht koronisiert, d.h. mit Elektronenstrahlen, Ionenstrahlen oder anderen Teilchenstrahlen gesputtert. Die Beschichtung mit der cholesterischen Miniemulsion, das Trocknen und Orientieren erfolgen wie zuvor beschrieben. Auf die cholesterische Schicht kann gegebenenfalls noch ein Haftvermittler aufgebracht werden, der eine verbesserte Haftung zwischen dem Substrat und den transferierten cholesterischen Schicht vermitteln soll.

15

Die Substrate werden vor dem Beschichten oder Bedrucken gegebenenfalls in geeigneter Weise behandelt.

20 Dabei werden die Substrate in der Weise vorbehandelt, dass eine möglichst geschlossene, wenig saugfähige und glatte Oberfläche entsteht.

Die Vorbehandlung cellulosehaltiger Substrate, wie Papier, Karton und auch Holz, umfasst vorzugsweise das Beschichten (Primern) des Substrats mit einem Gemisch, das vorzugsweise wenigstens ein Harz umfasst. Vorzugsweise ist das Harz ausgewählt unter Aminoplasten, wie Melaminharze und Harnstoffharze, und Acrylatharzen. Besonders bevorzugt umfasst das Harz ein Melaminharz, insbesondere ein Melamin-Formaldehyd-Harz. Besonders bevorzugte Gemische zur Beschichtung cellulosehaltiger Substrate umfassen ein Melaminharz, ein Harnstoffharz und ein Acrylatharz und sind in der EP-B 384 506 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Grundsätzlich geeignet sind auch Acrylatharze allein; die Verwendung einer Beschichtung, deren Hauptkomponente ein Aminoplast, insbesondere ein Melaminharz ist, ist jedoch insbesondere bei Papier und Pappe bevorzugt.

25

30

35

Die Vorbehandlung von Leder erfolgt in allgemein bekannter Weise durch Imprägnieren und/oder Grundieren. Soll das Leder im Transferverfahren beschichtet werden, wird auf das grundierte/imprägnierte Leder vorzugsweise ein Haftvermittler aufgetragen. Als Haftvermittler werden vorzugsweise solche auf Polyurethan-Basis verwendet, beispielsweise Luphen® oder Astacin® Grund UH der

45 BASF AG.

40

45

20

Die Vorbehandlung von Kunststoffen, die als Transferfolien eingesetzt werden, erfolgt vorzugsweise, wie bereits beschrieben, durch Koronisieren.

- 5 Die Vorbehandlung von Textilien erfolgt vorzugsweise in Form einer Feinbeschichtung auf Polyurethan-Basis. Vorzugsweise ist die Oberfläche silikonfrei.

- 10 Nach dem Aufbringen der cholesterischen Schicht kann diese noch mit einer geeigneten Schutzschicht, einem sogenannten Topcoat, versehen werden. Bevorzugt verwendet man wäßrige Topcoats.

- 15 Geeignete Schutzschichten für cellulosehaltige Substrate werden vorzugsweise mit den Produkten der Laromer®-Gruppe der BASF AG sowie insbesondere mit dem Produkt HH 52-0104 der BASF Coating erhalten.

- 20 Geeignete Schutzschichten für Leder umfassen vorzugsweise Polyurethane, insbesondere aliphatische Polyurethane, und Polyacrylate. Zur Erhöhung des Glanzes können die Schutzschichten übliche Glanzverbesserungsmittel, wie Wachse, Casein, etc. enthalten. Vorzugsweise wird auf das mit der cholesterischen Schicht beschichtete Leder vor dem Aufbringen des Topcoats ein Haftvermittler aufgetragen.

- 25 Geeignete Schutzschichten für Kunststoffe entsprechen denen für cellulosehaltige Substrate.

- 30 Natürlich kann die erfindungsgemäße cholesterische Miniemulsion auch zu cholesterischen Effektpigmenten verarbeitet werden. Die Vorgehensweise entspricht hierbei den aus dem Stand der Technik, beispielsweise der DE-A 197 38 369, bekannten Verfahren zur Herstellung cholesterischer Effektpigmente, die das Aufbringen einer cholesterischen Schicht auf einen Träger, gegebenenfalls das Orientieren der Schicht, Trocknen, Polymerisieren, Ablösen der gehärteten Schicht vom Träger und Zerkleinern zu Pigmenten umfassen.

- 40 Ein Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen Miniemulsion zum Beschichten oder Bedrucken ist die Fähigkeit der spontanen Orientierung der cholesterischen Phase, die dadurch das Beschichten oder Bedrucken von Substraten mit komplexeren geometrischen Formen und auf unterschiedlichen Materialien ermöglicht.

- 45 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Zweikomponentensystem, das zwei erfindungsgemäße lagerstabile wässrige Miniemulsionen enthält, die sich, z.B. bei ansonsten glei-

21

cher Zusammensetzung, lediglich in der Konzentration der Komponenten c) unterscheiden. Vorzugsweise sind die Konzentrationen der Komponente c) jeweils so gewählt, dass die 1. Emulsion eine LC-Effektbeschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 300 bis 380 nm und die zweite Emulsion eine LC-Effektbeschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 700 bis 800 nm ergibt. LC steht für Liquid Crystal (Flüssigkristalle). Mischt man diese zwei Miniemulsionen, so kann man in Abhängigkeit der Anteile der beiden Emulsionen LC-Beschichtungen mit definierten Reflexionswellenlängen erzeugen, wobei alle Farbtöne mit Reflexion zwischen 400 und 630 nm einstellbar sind. Die erforderliche Konzentration der Komponente c) ist dabei von der Schichtdicke der cholesterischen Schicht, der Eigenfarbe des Substrates und anderen Faktoren abhängig.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des oben definierten Zweikomponentensystems zum Beschichten oder Bedrucken von flexiblen und starren Substraten sowie ein Verfahren zum Beschichten oder Bedrucken von flexiblen oder starren Substraten mit dem oben definierten Zweikomponentensystem. Hierbei erfolgt nach dem Mischen zweier erfindungsgemäßer Miniemulsionen, die sich im Wesentlichen nur in der Konzentration der Komponente c) unterscheiden, das Beschichten oder Bedrucken von Substraten wie oben beschrieben.

25

Das Zweikomponentensystem wird besonders bevorzugt in Druckverfahren, insbesondere in Düsendruckverfahren wie das Inkjet-Druckverfahren, verwendet. Unter Düsendruckverfahren sollen solche Druckverfahren verstanden werden, bei denen aus einer oder mehreren Düsen Tropfen definierter Farbe bzw. solche, die eine definierte Farbe erzeugen, austreten. Dabei überlagern sich zwei oder mehrere Tropfen gleicher oder unterschiedlicher Farbe bzw. Farberzeugung, wodurch die gesamte Farbskala des sichtbaren Spektrums erzeugt werden kann. Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Zweikomponentensystems ist es von Vorteil, dass nur zwei Miniemulsionen benötigt werden, um das gesamte Farbspektrum zu erzeugen. Vorzugsweise werden diese so gewählt, dass die eine Emulsion eine Beschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 300 bis 400 nm und die zweite Emulsion eine Beschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 600 bis 800 nm ergibt. Wird nicht auf schwarzem Untergrund gedruckt, so ist es von Vorteil, das Zweikomponentensystem zusätzlich mit schwarzer Druckfarbe, beispielsweise mit schwarzer Inkjet-Tinte, zu kombinieren. Je nach Untergrund und Auftragsmenge der beiden Miniemulsionen erhält man Effektbeschichtungen mit unterschiedlichen Farbflopps

22

und Brillanz. Vorzugsweise wird nach dem Austreten der Farbtropfen die Beschichtung mit UV-Strahlung bestrahlt und gehärtet.

Die folgenden Beispiele sollen der Erläuterung der Erfindung dienen, ohne sie jedoch dabei einzuschränken.

1. Herstellungsbeispiel

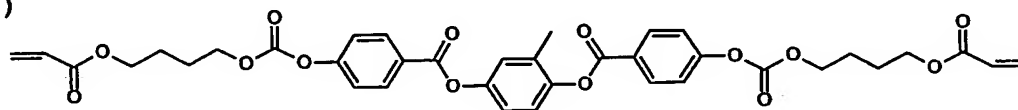
1.1 Herstellung einer Miniemulsion

10

Ansatz: 842,0 Gew.-Teile Cholestermischung

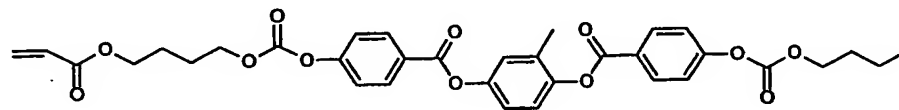
a1)

15



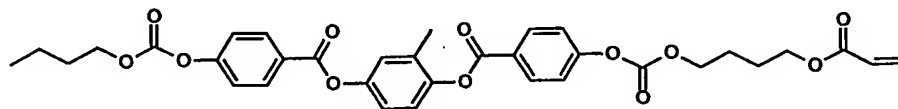
a2)

20



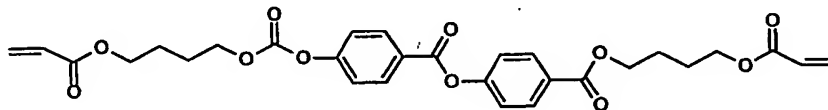
und

25



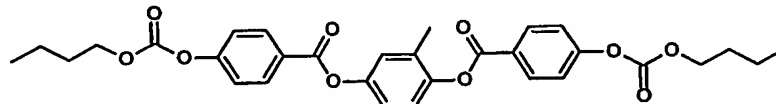
a3)

30



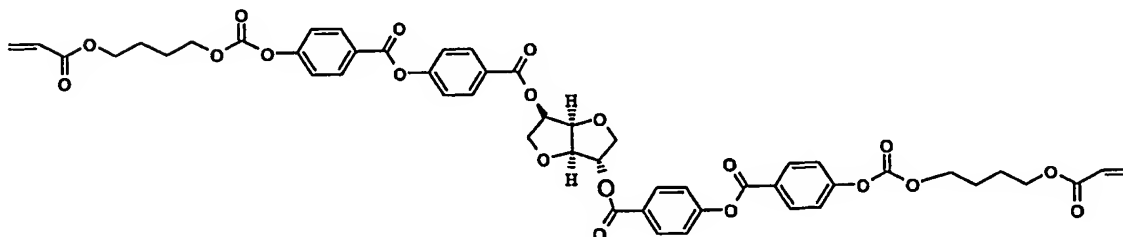
b)

35



c)

40



45

23

42,1 Gew.-Teile Emulgator K30 (Bayer; ein überwiegend sekundäres C₁₀-C₁₈-Alkyl-Natriumsulfonat; 40 %ig in Wasser)

24,1 Gew.-Teile Acrysol® RM-8 (Rhom & Haas; Polyurethanverdicker; 5 35 %ig in Propylenglycol/Wasser)

8,4 Gew.-Teile Tego® wet 260 (Tego Chemie; Substratbenetzungsaditiv; 10 %ig verteilt in Wasser)

10 529,0 Gew.-Teile Wasser.

Die cholesterische wässrige Mischung wurde mit Hilfe eines Ultra-Turrax voremulgiert. Nach einer Emulgierzeit von 15 min erhielt man eine Voremulsion mit einer Teilchengröße von 1 bis 2 µm. Die 15 Voremulsion wurde anschließend mit einem Microfluidizer der Fa. Microfluidics mit Y- und Z-Kammer bei etwa 1000 bar homogenisiert. Man erhielt eine wässrige, farblose Emulsion mit einer volumenmittleren Teilchengröße zwischen 200 und 400 nm. Die Lagerstabilität betrug mehr als 6 Monate.

20

2. Anwendungsbeispiele

2.1. Erzeugung einer Effektfolienbeschichtung

25 a) Ein schwarz bedrucktes Papier wurde mit dem Primer HH 43-0171 (BASF Coatings) beschichtet. Das Aufbringen der cholesterischen Schicht erfolgte auf einer Papierbahn- oder Folienbeschichtungsmaschine. Hierzu wurde eine Miniemulsion (Miniemulsion 1) aus 1. mit 4 Gew.-% eines 1:1 Gemisches der zwei 30 Photoinitiatoren 2-Methyl-1[4-(methyl-thio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton versetzt und auf eine Konzentration von 40 Gew.-% disperse Phase mit Wasser verdünnt. In dieser Miniemulsion 1 betrug die Konzentration der nematischen Komponenten a1), a2), a3) und b) 35 96,2 Gew.-%, diejenige der chiralen Komponente c) 3,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a1), a2), a3), b) und c). Die nematischen Komponenten a1), a2), b) und a3) lagen in einem Molverhältnis von 1,0 : 2,2 : 1,3 : 2,7 vor. Die verdünnte Emulsion wurde mittels einer Pumpe unter leichtem Überdruck an eine gekammerte Gravurwalze geführt, von wo 40 sie dann über eine Gummiwalze unter Verwendung einer gegenläufigen Anpresswalze auf die Papierbahn in der Weise übertragen wurde, dass ein Naßauftrag zwischen 7 und 10 g/m² entstand; das entspricht einer Trockenschichtdicke von 2,8 bis 45 4 µm. Die Papierbahn durchlief einen Trockenkanal mit 70 °C heißer Luft. Anschließend wurde die cholesterische Schicht

24

mit UV-Licht vernetzt. Man erhielt eine brillante dunkelblaue Beschichtung.

- 5 b) Man verfuhr wie in a) unter Verwendung einer Miniemulsion 2, die 97,6 Gew.-% der nematischen Komponenten a1), a2), b) und a3) in einem Molverhältnis von 1,0 : 2,3 : 1,3 : 2,8 und 2,4 Gew.-% der chiralen Komponente c), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a1), a2), a3), b) und c), enthielt. Man erhielt eine brillante rote Beschichtung.

10

- Sofern die cholesterische Schicht in a) oder b) noch mit einem Topcoat überzogen wurde, erfolgte die Vernetzung nicht vollständig, sondern wurde einer UV-Bestrahlung mit einer Energie von etwa 100 mJ/cm² unterworfen (zum Vergleich: zur vollständigen Aus-
- 15 härtung: etwa 225 mJ/cm²). Anschließend wurde das Topcoat aufgebracht und die Beschichtung einer UV-Bestrahlung unterworfen. Als Topcoat wurde HHS2-0104, ein Handelsprodukt der BASF-Coatings, dem der Photoinitiator SRO-7641H (Handelsprodukt der BASF Coatings) zugesetzt worden war, verwendet.

20

Bei der Verwendung eines braun bzw. grau bedruckten Papiers als Substrat erhielt man eine goldfarbene bzw. silbrig irisierende Beschichtung.

- 25 2.2. Erzeugung einer Effektfolienbeschichtung unter Verwendung eines Zweikomponenten-Systems

- Die in 2.1 a) und b) beschriebenen, mit Photoinitiator versetzten und verdünnten Miniemulsionen 1 und 2 wurden jeweils in den in
- 30 Tabelle 1 aufgeführten Mischungsverhältnissen gemischt.

- Die Beschichtung erfolgte wie in 2.1 beschrieben. Man erhielt in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Miniemulsionen die in Tabelle 1 aufgeführten brillanten Beschichtungsfarben mit
- 35 Farbflopps im Bereich von etwa 3 Farbtönen ober- und unterhalb der in der Tabelle ersichtlichen Grundfarbe. So war bei einer grünen Beschichtung ein Farbflopp von blau nach orange zu sehen.

40

45

Tabelle 1

	Miniemulsion 1 [Gew.-%]	Miniemulsion 2 [Gew.-%]	Beschichtungs- farbe	λ_{\max} [nm]
5	100	0	violettblau	397
	93	7	violettblau	407
	87	13	violettblau	423
	80	20	violettblau	428
10	73	27	blau	439
	67	33	blau	454
	60	40	blau	479
	53	47	blau	487
15	47	53	blaugrün	503
	40	60	grünblau	513
	33	67	grün	529
	27	73	grüngelb	566
20	20	80	gelbgrün	580
	13	87	orange	586
	7	93	rotorange	606
	0	100	rot	644

25 2.3. Herstellung eines Hologramms unter Verwendung eines Zweikomponenten-Systems

Die Vorbehandlung und Beschichtung des Papiers mit der cholesterischen Schicht erfolgte wie in 2.1 beschrieben, unter Verwendung der in 2.2, Tabelle 1 aufgeführten Zweikomponenten-Gemische. Nach dem Beschichten wurde ein Hologramm mit Hilfe einer Prägeplatte erzeugt. Anschließend wurde wie in 2.1 beschrieben mit Hilfe von UV-Licht vernetzt und eine Schutzschicht aufgebracht. Man erhielt Hologramme mit den in Tabelle 1 aufgeführten brillanten Farben und sehr vielen winkelabhängigen Farbreflexen.

2.4. Erzeugung einer Effektbeschichtung auf einer PVC-Folie

Auf eine schwarz gefärbte PVC-Folie wurde unter Auslassung der Vorbehandlung eine cholesterische Schicht entsprechend der in 2.1 beschriebenen Vorgehensweise, aufgebracht. Man verwendete ein Zweikomponentengemisch nach 2.2, bestehend aus 33 Gew.-% Miniemulsion 1 und 67 Gew.-% Miniemulsion 2. Man erhielt eine brillante grüne Beschichtung mit einem ausgeprägten Farbflopp von blau nach rot.

2.5. Erzeugung einer Effektbeschichtung auf Leder

Grundierungsformulierung:

- 5 - 150 Gew.-Teile Lepton® Schwarz N (BASF AG; wässrige Pigmentzubereitung)
- 150 Gew.-Teile Lepton® Filler CEN (BASF AG; Füll- und Anti-klebmittel; wässrige Dispersion eines Gemischs aus Fettsäureester, Eiweißen und anorganischem Füllstoffen)
- 10 - 50 Gew.-Teile Eukesol® Ölgrund (BASF AG; kationische Ölemulsion)
- 50 Gew.-Teile Wasser
- 200 Gew.-Teile Corialgrund® BAN (weicher, deckender Acrylatbinder)
- 15 - 100 Gew.-Teile Corial® Mikrobinder AM (weicher, penetrierender Acrylatbinder)
- 20 Gew.-Teile Amollan® VC (BASF AG; Verlaufsmittel)
- 10 Gew.-Teile Amollan® E (BASF AG; Verlaufsmittel)
- je nach Bedarf Lepton® Paste VL (BASF AG; Viskositätsmodifizierungsmittel)
- 20

Mit der Grundierungsformulierung der obigen Zusammensetzung wurde die Oberfläche des Rindsleders "Crust" farbig grundiert. Nach dem Trocknen wurde auf die Lederoberfläche der Haftvermittler Astacin® Grund UH (BASF AG) durch Spritzen aufgebracht.

Auf das vorbehandelte Leder wurde eine cholesterische Schicht aufgetragen. Zur Beschichtung verwendete man die in 2.1 a) und b) beschriebenen, mit Photoinitiatoren versetzten und verdünnten Miniemulsionen 1 und 2, die in den in Tabelle 1 (s. 2.2) aufgeführten Mischungsverhältnissen jeweils gemischt wurden. Die Auftragung erfolgte je nach gewünschtem Effekt durch Spritzen, mittels einer Gravurwalze, eines Roll-Coaters oder im Siebdruckverfahren. Die Auftragung erfolgte in der Weise, dass man eine Naßauftragung zwischen 7 und 10 g/m² erhielt, das entspricht einer Trockenschichtdicke von 2,8 bis 4 µm. Anschließend wurde das beschichtete Leder in einem Trockenkanal mit 70 °C heißer Luft getrocknet.

Zur Erzeugung eines starken Farbflopps wurde die Beschichtung mit einer Reliefwalze, einer Teflonrolle, durch Druckluft oder Plüsch nachorientiert. Anschließend wurde die cholesterische Schicht mit UV-Licht vernetzt. Man erhielt in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Miniemulsionen die in Tabelle 1 aufgeführten brillanten Farben mit Farbflopp im Bereich von etwa 3 Farbtönen ober- und unterhalb der aus Tabelle 1 ersichtlichen Grundfarben. So wies eine grüne Beschichtung (33 Gew.-% Miniemul-

sion 1, 67 Gew.-% Miniemulsion 2) einen ausgeprägten Farbflopp von blaugrün nach gelbgrün bis goldfarben auf.

Auf die cholesterische Schicht wurde ein Topcoat folgender Zusammensetzung durch Spritzen aufgebracht:

- 250 Gew.-Teile Lepton® Top (BASF AG; Acrylat-Topcoat)
- 250 Gew.-Teile Astacin® Finish PUM (BASF AG; wässrige 40%ige Polyester-Polyurethan-Dispersion)
- 10 - 500 Gew.-Teile Wasser
- 30 Gew.-Teile Astacin-Härter CN (BASF AG; Isocyanat-Vernetzer)
- Einstellung des Gemischs mit Lepton® Paste VL (BASF AG; Verdickungsmittel) auf Spritzviskosität

15

2.6. Erzeugung einer Effektbeschichtung auf Leder im Transferverfahren

2.6.1. Herstellung einer Transferfolie

20

Eine PET-Folie wurde zur Vorbehandlung mit Elektronenstrahlen gesputtert. Anschließend wurde eine cholesterische Schicht entsprechend dem in 2.1. beschriebenen Verfahren aufgetragen, die cholesterische Schicht getrocknet und mit UV-Licht vernetzt. Zur
25 Beschichtung verwendete man die in 2.1. a) und b) beschriebenen, mit Photoinitiator versetzten und verdünnten Miniemulsionen 1 und 2 in einem Mischungsverhältnis von 33 Gew.-% Miniemulsion 1 zu 67 Gew.-% Miniemulsion 2.

30 2.6.2. Beschichtung des Leders im Transferverfahren

Auf drei unterschiedliche, jeweils wie in 2.5. beschrieben imprägnierte und grundierte Ledertypen (matt; glänzend; spezielles Schuhleder) wurde jeweils ein sogenannter Transfer-Primer, ein
35 Haftvermittler zwischen der Lederoberfläche und der aufzutragenden cholesterischen Schicht, enthaltend 300 Gew.-Teile Luphen® D DS 3482X (BASF Schwarzheide GmbH; ein hitzeaktivierbarer Kleber) und 700 Gew.-Teile Wasser, durch Spritzen aufgebracht.

40 Die nach 2.6.1. hergestellte Transferfolie wurde mit der Cholesterenseite auf das jeweilige Leder aufgebracht und mittels einer hydraulischen Prägepresse für die Narbenprägung von Leder bei 80°C und 100 bar Druck die cholesterische Schicht auf das Leder übertragen. Nach dem Abkühlen wurde die Folie abgezogen. Man erhielt
45 eine grüne Beschichtung mit FarbflopPs von blaugrün nach gelbgrün. Auf die cholesterische Schicht wurde durch Aufspritzen ein sogenannter Topcoat-Primer, ein Haftvermittler zwischen der cho-

28

lesterischen Schicht und dem aufzutragenden Topcoat, folgender Zusammensetzung aufgebracht:

- 5 - 200 Gew.-Teile Astacin® Grund UH (BASF AG; aromatisches Polyesterurethan)
- 20 Gew.-Teile Astacin® Härter CN (BASF AG; Isocyanat-Vernetzer)
- 500 Gew.-Teile Wasser
- 300 Gew.-Teile Ethanol

10

Anschließend wurden je nach Ledertyp drei unterschiedliche Topcoats folgender Zusammensetzung durch Spritzen aufgebracht:

15 Glänzendes Leder - glänzendes Topcoat :

- 700 Gew.-Teile Astacin® Top LH (BASF AG; aliphatisches Polyesterurethan)
- 5 Gew.-Teile Corial® Härter AZ (BASF AG; Trimethylolpropan-
- 20 tris(β -aziridino)propionat)
- 300 Gew.-Teile Wasser

Mattes Leder - mattes Topcoat :

- 25 - 400 Gew.-Teile Astacin® Top LH
- 300 Gew.-Teile Astacin® Matt MA (BASF AG; aliphatisches Polyesterurethan und anorganische Mattierungsmittel)
- 300 Gew.-Teile Wasser
- 6 Gew.-Teile Corial® Härter AZ

30

Schuhleder - teilglänzendes Topcoat :

- 6 Gew.-Teile Corial® Härter AZ
- 75 Gew.-Teile Luron Lustre TE (BASF AG; Casein-Wachs-Zubereitung)
- 35 - 25 Gew.-Teile Luron Top (BASF AG; wässrige Casein-Zubereitung)
- 575 Gew.-Teile Wasser
- 200 Gew.-Teile Lepton® Top LD 6626 (BASF AG; Polyacrylat)
- 40 - 100 Gew.-Teile Lepton® Top LB (BASF AG; wässrige Polyacrylat-Wachs-Zubereitung)
- 20 Gew.-Teile Lepton® Wachs CS (BASF AG; kationische Emulsion eines siliconhaltigen Polymers)

45

712/ew

Patentansprüche

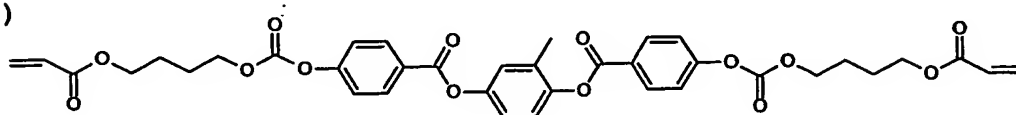
- 5 1. Lagerstabile wässrige Miniemulsion, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:
- 10 a) wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer, ausgewählt unter polyfunktionell polymerisierbaren Monomeren, monofunktionell polymerisierbaren Monomeren oder Gemische davon;
- 15 b) wenigstens eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- c) wenigstens ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer.
- 20 2. Miniemulsion nach Anspruch 1, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:
- 25 a1) wenigstens ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;
- a2) wenigstens zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere;
- 30 b) wenigstens eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- c) wenigstens ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer.
- 35 3. Miniemulsion nach Anspruch 1 oder 2, wobei die nematischen Komponenten die gleiche mesogene Gruppe aufweisen.
- 40 4. Miniemulsion nach Anspruch 2, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:
- a1) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer,
- a2) zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere,
- 45

2

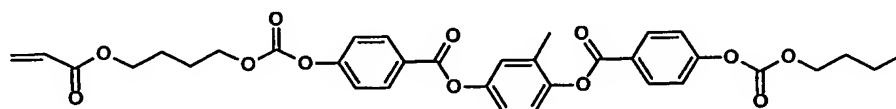
- a3) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer,
- b) eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- c) ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer,
- wobei die nematischen Komponenten a1), a2) und b) die gleiche mesogene Gruppe aufweisen und a3) eine von dieser verschiedene mesogene Gruppe aufweist.

5. Miniemulsion nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin die mesogene Gruppe der nematischen Komponenten a1), a2) und b) einen substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein enthält.
6. Miniemulsion nach Anspruch 5, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:

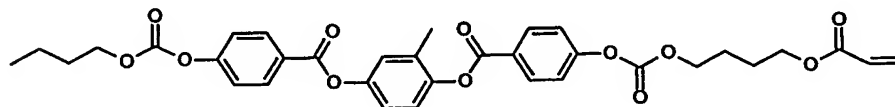
a1)



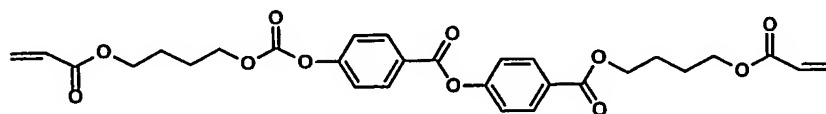
a2)



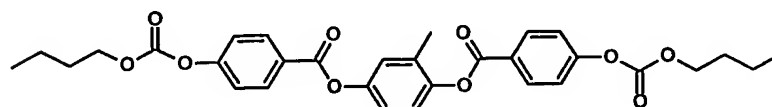
30 und



35 a3)



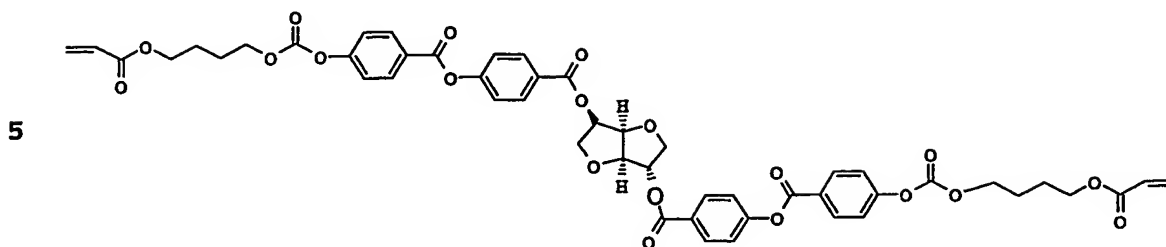
40 b)



45

3

c)



10

7. Miniemulsion nach einem der Ansprüche 5 oder 6, die 60 bis 99,7 Mol% der Komponenten a1), a2) und b), 0 bis 39 Mol% der Komponente a3) und 0,3 bis 10 Mol% der Komponente c) enthält, wobei das Molverhältnis der Komponenten a1) : a2) : b) im Bereich von 1 : 1,5-3,0 : 0,5-1,5 liegt.

15

8. Miniemulsion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die höchstens 5 Gew.-% Hilfsstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase, enthält.

20

9. Miniemulsion nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer volumenmittleren Tröpfchengröße der dispersen Phase von 100 bis 600 nm.

25

10. Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Miniemulsion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man alle Bestandteile der dispersen Phase zunächst in konventioneller Weise emulgiert und die dabei erhältliche konventionelle Emulsion anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator behandelt.

30

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch bei einem Druck von 50 bis 2000 bar emulgiert.

35

12. Verwendung der lagerstabilen wässrigen Miniemulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Beschichten oder Bedrucken flexibler und starrer Substrate.

40

13. Verfahren zum Beschichten oder Bedrucken von flexiblen und starren Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine lagerstabile wässrige Miniemulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf das Substrat aufbringt, gegebenenfalls orientiert, gegebenenfalls trocknet und polymerisiert.

45

4

14. Mit einer Beschichtung oder einem Druck mit einer lagerstabilen wäßrigen Miniemulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 versehene Gegenstände.
- 5 15. Zweikomponenten-System enthaltend zwei lagerstabile wäßrige Miniemulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin bei ansonsten gleicher Zusammensetzung die Konzentrationen der Komponenten c) jeweils unterschiedlich sind.
- 10 16. Zweikomponenten-System nach Anspruch 15, wobei die Konzentrationen der Komponente c) jeweils so gewählt sind, dass die erste Emulsion eine LC-Effektbeschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 300 bis 400 nm und die zweite Emulsion eine LC-Effektbeschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich 600 bis 800 nm ergibt.
- 15 17. Verwendung des Zweikomponenten-Systems nach einem der Ansprüche 15 oder 16 zur Herstellung einer LC-Effektbeschichtung mit definierter Reflexionswellenlänge.
- 20 18. Verwendung nach Anspruch 17 in Druckverfahren.

25 712/ew

30

35

40

45

Lagerstabile wässrige Miniemulsionen von cholesterischen Gemischen

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine lagerstabile wässrige Miniemulsion, deren disperse Phase ein cholesterisches Gemisch umfasst, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung
10 zum Beschichten und Bedrucken geeigneter Substrate.



15

20

25



30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.